



# BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 14 SEP. 2004

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

DOCUMENT DE  
PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS  
CONFORMÉMENT À LA RÈGLE  
17.1. a) OU b)

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint-Petersbourg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
www.inpi.fr



26 bis, rue de Saint Pétersbourg - 75800 Paris Cedex 08

Pour vous informer : INPI DIRECT

► N° Indigo 0 825 83 85 87

0,15 € TTC/min

Télécopie : 33 (0)1 53 04 52 65

Réserve à l'INPI

# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

cerfa  
N° 11354\*03

## REQUÊTE EN DÉLIVRANCE page 1/2

BR1

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 @ W / 030103

<b>REMISE DES PIÈCES</b> DATE <b>16 SEPT 2003</b> LIEU <b>75 INPI PARIS</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0310871</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI <b>16 SEP. 2003</b>		<b>1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE</b>  CABINET LAVOIX 2, Place d'Estienne d'Orves 75441 PARIS CEDEX 09	
<b>Vos références pour ce dossier (facultatif)</b> BFF 03P0420			
<b>Confirmation d'un dépôt par télécopie</b>		<input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie	
<b>2 NATURE DE LA DEMANDE</b>		<b>Cochez l'une des 4 cases suivantes</b>	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N° _____ Date _____	
ou demande de certificat d'utilité initiale		N° _____ Date _____	
Transformation d'une demande de brevet européen		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N° _____ Date _____	
<b>3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</b> Procédé pour maintenir liquide à la température ambiante une solution aqueuse de borate de sodium.			
<b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
<b>5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)</b>		<input checked="" type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique	
Nom ou dénomination sociale		PEUGEOT CITROEN AUTOMOBILES SA	
Prénoms			
Forme juridique		Société Anonyme	
N° SIREN		_____	
Code APE-NAF		_____	
Domicile ou siège		Route de Gisy	
Rue			
Code postal et ville		78943 VELIZY-VILLACOUBLAY CEDEX	
Pays		FRANCE	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)		N° de télécopie (facultatif)	
Adresse électronique (facultatif)			
<input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»			

<b>REMISE DES PIÈCES</b> DATE <b>16 SEPT 2003</b> LIEU <b>75 INPI PARIS</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0310871</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI	
<b>6 MANDATAIRE (s'il y a lieu)</b> Nom Prénom Cabinet ou Société N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel Adresse Rue Code postal et ville Pays N° de téléphone (facultatif) N° de télécopie (facultatif) Adresse électronique (facultatif)		CABINET LAVOIX     2 Place d'Estienne d'Orves 75441 PARIS CEDEX 09 FRANCE 01 53 20 14 20 01 48 74 54 56 brevets@cabinet-lavoix.com	
<b>7 INVENTEUR (S)</b> Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)	
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b> Établissement immédiat ou établissement différé Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation) <input checked="" type="checkbox"/> Établissement immédiat <input type="checkbox"/> Établissement différé Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence) : AG	
<b>10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS</b> Le support électronique de données est joint La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est joint		<input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences <input type="checkbox"/>	

La présente invention est relative au traitement d'une solution aqueuse de borate de sodium résultant de la production d'hydrogène par décomposition de borohydrure de sodium, l'hydrogène étant destiné à des applications variées, et notamment à l'alimentation d'une pile à combustible d'un véhicule automobile.

Pour des raisons diverses telles que la recherche de l'indépendance énergétique, la réduction de la pollution, la réduction des émissions de gaz à effet de serres, ou afin d'économiser les ressources en hydrocarbure, on cherche à développer les procédés de production d'énergie à partir d'hydrogène. Ces procédés sont notamment des procédés utilisant des piles à combustible dans lesquelles l'hydrogène réagit avec un gaz oxygéné, pour produire de l'électricité.

Le développement de ces techniques suppose la mise au point de techniques de stockage d'hydrogène efficaces et sûres. On connaît par exemple le stockage d'hydrogène sous forme de gaz comprimé, on connaît également le stockage d'hydrogène sous forme de gaz liquéfié. Mais aucune de ces techniques ne répond parfaitement aux contraintes de l'industrie automobile notamment qui souhaite pouvoir équiper les véhicules de piles à combustibles alimentées en hydrogène. En effet, le stockage de gaz sous forme de gaz comprimé est très volumineux et peut conduire à des problèmes de sécurité du fait des très hautes pressions utilisées. Le stockage liquide présente également des inconvénients d'une part parce que la liquéfaction du gaz nécessite une utilisation d'énergie importante, d'autre part parce que la manipulation d'hydrogène liquide à des températures extrêmement basses comporte des risques qui rendent délicate son application à l'automobile.

Le problème de la production et du stockage de l'hydrogène dans des conditions de sécurité satisfaisante se pose également dans d'autres domaines d'application de l'hydrogène et par exemple dans le domaine médical, dans l'agroalimentaire ou dans les traitements thermiques.

Afin de remédier à ces inconvénients, on a proposé de stocker l'hydrogène dans les véhicules automobiles sous forme de borohydrure de sodium et de produire de l'hydrogène à la demande en décomposant le borohydrure de sodium par réaction avec de l'eau pour produire d'une part de

l'hydrogène et d'autre part un résidu constitué d'une solution aqueuse de borate de sodium. Cette technique qui a l'avantage de permettre de stocker de l'hydrogène de façon sûre et de produire de l'hydrogène de façon commode pour alimenter une pile à combustible d'un véhicule automobile, présente cependant un inconvénient. En effet, cette solution aqueuse de borate de sodium est récupérée et stockée dans un réservoir qui doit être vidé régulièrement. Or, la solution de borate de sodium qui est liquide à la température de réaction de l'eau avec le borohydrure de sodium (entre 100 et 180°C), a tendance à cristalliser lorsqu'elle se refroidit jusqu'à la température ambiante ce qui rend difficile la vidange du réservoir de borate de sodium.

Le but de la présente invention est de remédier à cet inconvénient en proposant un moyen pour conserver liquide à la température ambiante les solutions de borate de sodium issues de la production d'hydrogène par décomposition du borohydrure de sodium.

A cet effet l'invention a pour objet un procédé pour maintenir liquide à une température de stockage une solution aqueuse de borate de sodium selon lequel pour faire passer ladite solution d'une température initiale à la température de stockage, on soumet ladite solution à un traitement thermique comprenant au moins un refroidissement ou un réchauffement à une vitesse comprise entre 1 et 100°C par minute, jusqu'à une température de maintien comprise entre - 50°C et + 200°C, suivi d'un maintien à la température de maintien pendant un temps compris entre 1 seconde et 100 heures, suivi d'un refroidissement ou un réchauffement à une vitesse comprise entre 1 et 100°C.

De préférence, le traitement thermique comprend au moins deux maintiens à des températures de maintien différentes.

Avant réalisation du traitement thermique la solution aqueuse de borate de sodium est à une température initiale comprise entre 100 et 180°C, et après réalisation du traitement thermique, la solution aqueuse de borate de sodium est à une température de stockage comprise entre - 50°C et 300°C et de préférence entre - 20°C et 200°C.

l'hydrogène selon lequel on fait réagir du borohydrure de sodium avec de l'eau et on sépare d'une part un mélange constitué principalement d'hydrogène, et d'autre part une solution aqueuse de borate de sodium, dans lequel, on soumet la solution aqueuse de borate de sodium au traitement thermique selon l'invention.

Ce procédé peut être utilisé pour alimenter en hydrogène une pile à combustible.

De préférence, la pile à combustible est la pile à combustible d'un véhicule automobile.

Ce procédé peut également être utilisé pour générer de l'hydrogène utilisé notamment, en médecine, dans l'agroalimentaire, dans la fabrication de composant électronique, dans la réalisation de traitements thermiques de produits métalliques.

L'invention va maintenant être décrite plus en détails, mais d'une façon non limitative, et illustrée par un exemple.

Les inventeurs ont constaté de façon nouvelle et inattendue qu'une solution aqueuse de borate de sodium issue du procédé de production d'hydrogène par décomposition catalytique d'une solution aqueuse de borohydrure de sodium contenant une faible proportion de soude, conserve sa fluidité lorsqu'elle est soumise à un traitement thermique consistant en un enchaînement de séquences de refroidissement et/ou de réchauffement séparées par des maintiens à des paliers de températures. Les refroidissements ou les réchauffements doivent être effectués à des vitesses de réchauffage ou de refroidissement compris entre 1°C par minute et 100°C par minute, et de préférence inférieure à 50°C par minute, et mieux encore, inférieure à 20°C par minute. Les températures des paliers de maintien doivent être comprises entre - 50°C et + 200°C, et les temps de maintien à ces paliers doivent être compris entre 1 seconde et 100 heures, de préférence entre 10 secondes et 50 heures et mieux encore entre 30 secondes et 2 heures. Les vitesses de refroidissement ou de réchauffage, les températures des paliers, la durée des paliers, l'ordre d'enchaînement des séquences sont autant de paramètres qui permettent de contrôler le procédé. Le procédé est utilisé pour amener une solution aqueuse du borate de sodium produite à une température initiale à une température de stockage.

La température de stockage est comprise entre  $-50^{\circ}\text{C}$  et  $300^{\circ}\text{C}$ , et de préférence, comprise entre  $-20^{\circ}\text{C}$  et  $50^{\circ}\text{C}$ . Ces températures préférentielles correspondent aux températures que peut atteindre un réservoir d'un véhicule automobile restant dehors, selon la saison et le lieu.

5        A titre de d'exemple on a réalisé le traitement suivant sur une solution aqueuse de borate de sodium qui était issue de la production d'hydrogène par des compositions de borohydrure de sodium par réaction avec de l'eau pour alimenter en hydrogène une pile à combustible :

10       - la solution aqueuse de borate de sodium était à la température de  $135^{\circ}\text{C}$  à la sortie du réacteur de décomposition du borohydrure de sodium,

- la solution a d'abord été refroidi jusqu'à la température de  $80^{\circ}\text{C}$  à la vitesse de  $5^{\circ}\text{C}$  par minute.

- La solution aqueuse de borate de sodium a été maintenue à la température de  $80^{\circ}\text{C}$  pendant 12 heures,

15       - puis la solution aqueuse de borate de sodium a été refroidie jusqu'à la température de  $60^{\circ}\text{C}$  à la vitesse de  $5^{\circ}\text{C}$  par minute,

- la solution aqueuse de borate de sodium a alors été maintenue à la température de  $60^{\circ}\text{C}$  pendant 8 heures,

20       - puis la solution aqueuse de borate de sodium a été refroidie jusqu'à la température de  $40^{\circ}\text{C}$  à la vitesse à la vitesse de  $5^{\circ}\text{C}$  par minute,

- la solution de borate de sodium a alors été maintenue à la température de  $40^{\circ}\text{C}$  pendant 15 heures,

- enfin, la solution aqueuse de borate de sodium a été amenée à la température ambiante, soit  $20^{\circ}\text{C}$  environ, à la vitesse de  $5^{\circ}\text{C}$  par minute.

25       A la suite de ce traitement thermique, la solution aqueuse de borate de sodium n'a pas présenté de cristallisation mais est restée sous forme de liquide visqueux. La solution ainsi obtenue était facilement manipulable et pouvait être extraite du réservoir de stockage de la solution aqueuse de borate de sodium sans aucune difficulté.

30       Le procédé est particulièrement adapté aux traitements de solution

visqueuses obtenues par la décomposition de borohydrure de sodium

pour la production d'hydrogène.

...

alimentée en hydrogène par décomposition du borohydrure de sodium, le borodhydrure de sodium est stocké sous forme de solution liquide dans un réservoir. Cette solution liquide a une concentration massique en borohydrure de sodium comprise entre 5 et 35 %, et de préférence de 15 % et 25 %. Cette solution peut comporter en outre une teneur comprise entre 0 % et 6 % en masse de soude et de préférence entre 0,5 % et 4 %, ajoutée pour stabiliser la solution aqueuse de borohydrure de sodium. Bien que cet ajout soit habituel, il n'est pas obligatoire. Lorsque le véhicule a besoin d'une production d'énergie électrique, du borohydrure de sodium en solution aqueuse est prélevé dans le réservoir de carburant et envoyé dans un réacteur catalytique où il est décomposé par la réaction avec l'eau, en hydrogène d'une part, et en borate de sodium d'autre part. Cette réaction est effectuée à une température comprise entre 100 à 180°C et de préférence supérieure à 110°C et mieux supérieure à 130°C, mais inférieure à 150°C et mieux inférieure à 140°C. Le produit de la réaction est alors envoyé dans un séparateur de gaz liquide qui sépare d'une part l'hydrogène gazeux mélangé éventuellement avec de la vapeur d'eau, et d'autre part une solution aqueuse contenant principalement du borate de sodium, qui est à une température également entre 100 et 180°C, de préférence entre 110°C et 150°C, et mieux comprise entre 130°C et 140°C.

Conformément au procédé de la présente invention, cette solution aqueuse de borate de sodium contenant également un peu de soude, est amenée à la température de stockage par un traitement thermique consistant en une succession de réchauffages ou de refroidissements et de maintiens à des températures de maintien comme cela vient d'être décrit. A la suite de ces traitements thermiques, la solution aqueuse de borate de sodium est envoyée dans un réservoir de stockage dans lequel elle reste liquide jusqu'à la vidange.

Comme on l'a déjà indiqué, le procédé peut être utilisé dans toute installation destinée à produire de l'hydrogène par décomposition du borohydrure de sodium, quelle que soit l'utilisation envisagée pour l'hydrogène ainsi produit.



## REVENDEICATIONS

1. Procédé pour maintenir liquide à une température de stockage une solution aqueuse de borate de sodium selon lequel pour faire passer ladite solution d'une température initiale à la température de stockage, on soumet ladite solution aqueuse de borate de sodium à un traitement thermique comprenant au moins un refroidissement ou un réchauffement à une vitesse comprise entre 1 et 100°C par minute, jusqu'à une température de maintien comprise entre - 50°C et + 200°C, suivi d'un maintien à la température de maintien pendant un temps compris entre 1 seconde et 100 heures, suivi d'un refroidissement ou un réchauffement à une vitesse compris entre 1 et 100°C.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le traitement thermique comprend au moins deux maintiens à des températures de maintien différentes.
3. Procédé selon la revendication 1 ou la revendication 2, caractérisé en ce que avant réalisation du traitement thermique la solution aqueuse de borate de sodium est à une température initiale comprise entre 100 et 180°C, et après réalisation du traitement thermique, la solution aqueuse de borate de sodium est à une température de stockage comprise entre - 50°C et 300°C.
4. Procédé selon la revendication 3 caractérisé en ce que la température de stockage est comprise entre - 20°C et 50°C.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la solution aqueuse de borate de sodium contient de 5% à 35% en masse de borate de sodium.

5 boro-hydrocarbure de sodium avec de l'eau et on sépare d'une part un mélange gazeux constitué principalement d'hydrogène, et d'autre part une solution aqueuse de borate de sodium, caractérisé en ce que on soumet la solution aqueuse de borate de sodium au procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6.

8. Utilisation du procédé selon la revendication 7 pour alimenter en hydrogène une pile à combustible.

10 9. Utilisation selon la revendication 8 caractérisée en ce que la pile à combustible est la pile à combustible d'un véhicule automobile.

15 10. Utilisation du procédé selon la revendication 7 pour générer de l'hydrogène utilisé en médecine, dans l'agroalimentaire, dans la fabrication de composants électroniques, dans la réalisation de traitements thermiques de produits métalliques.



26 bis, rue de Saint Pétersbourg - 75800 Paris Cedex 08

Pour vous informer : INPI DIRECT

► N° Indigo 0 825 83 85 87  
0,15 € TTC/mm

Télécopie : 33 (0)1 53 04 52 65

**BREVET D'INVENTION****CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

**DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S)** Page N° 1/1

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 @ W / 210103



<b>Vos références pour ce dossier (facultatif)</b>		BFF 03P0420
<b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b>		03 10871
<b>TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum)		
Procédé pour maintenir liquide à la température ambiante une solution aqueuse de borate de sodium.		
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b>		
PEUGEOT CITROEN AUTOMOBILES SA		
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b>		
<b>1</b> Nom		RANJARD
Prénoms		Jean François, Michel
Adresse	Rue	3, rue du Maréchal Joffre
	Code postal et ville	78000 VERSAILLES FRANCE
Société d'appartenance (facultatif)		
<b>2</b> Nom		CLIPA
Prénoms		Xavier
Adresse	Rue	Résidence Le Clos Marie-Louise
	Code postal et ville	39, rue Charles de Gaulle 91440 BURES-SUR-YVETTE FRANCE
Société d'appartenance (facultatif)		
<b>3</b> Nom		
Prénoms		
Adresse	Rue	
	Code postal et ville	
Société d'appartenance (facultatif)		